

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-304880

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int.Cl.

C08J 5/12
C08J 5/12
B29C 43/18
// B32B 25/04
B29K 21:00
B29K667:00

(21)Application number : 07-102514

(71)Applicant : HUELS AG

(22)Date of filing : 26.04.1995

(72)Inventor : SCHMIDT FRIEDRICH-GEORG
HEUER HORST

(30)Priority

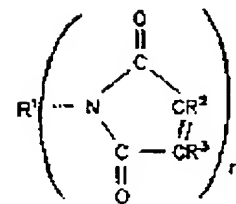
Priority number : 94 4415302 Priority date : 30.04.1994 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF COMPOSITE ARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composite article which comprises a polyester and an elastomer, is excellent in heat distortion resistance, solvent resistance, adhesion at an interface, etc., and is useful for shock-absorbing building materials, etc., by vulcanizing a specific rubber compsn. in contact with a hard component based on a thermoplastic polyester.

CONSTITUTION: This composite article is obtd. by bringing (A) a rubber compsn. comprising 100 pts.wt. rubber, 0-300 pts.wt. filler, 1-10 pts.wt. peroxide vulcanizing agent, 0-4 pts.wt. vulcanization activator, and 0-150 pts.wt. plasticizer into contact with (B) a hard component based on a thermoplastic polyester and vulcanizing the compsn. under normal vulcanizing conditions to form a soft component comprising a vulcanized rubber, provided that 0.5-12 pts.wt. compd. of the formula (wherein R1 is a direct bond or a polyvalent group; R2 and R3 are each H, 1-20C alkyl, cycloalkyl, or aryl; and $n \geq 2$) is incorporated into component A and/or B and that when component B does not contain the compmd. of the formula, the rubber possesses carboxyl or acid anhydride groups.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

04.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-304880

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/12	C E Q C F D	7365-4F		
B 2 9 C 43/18				
// B 3 2 B 25/04				
B 2 9 K 21:00				

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-102514	(71) 出願人	390009173 ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、デー45764 マルル、 パウルーパウマンーストラーセ、1
(22) 出願日	平成7年(1995)4月26日	(72) 発明者	フリードリッヒ ゲオルク シュミット ドイツ連邦共和国 ハルテルン ブルクテ ラー シュトラーセ 46
(31) 優先権主張番号	P 4 4 1 5 3 0 2 . 3	(72) 発明者	ホルスト ホイヤー ドイツ連邦共和国 ハルテルン アン デ ア ラントヴェーア 76
(32) 優先日	1994年4月30日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

(54) 【発明の名称】 複合体の製法

(57) 【要約】

【目的】 ポリエステル及びエラストマーから成る複合体の製法

【構成】 熱可塑性ポリエステル及び加硫ゴムから成る複合体を製造することを目的とする。この目的物は、常用の加硫条件下で硬質成分と接触させ、下記成分：

- I. ゴム 100重量部、
- II. 填料 0～300重量部、
- III. 過酸化加硫剤 1～10重量部、
- IV. 加硫活性剤 0～4重量部、
- V. 可塑剤 0～150重量部

を含有するゴム組成物の加硫により加硫ゴムを製造することによって得られ、その際

a) 選択的に硬質及び／又は軟質成分は付加的に二官能性又は多官能性マレインイミド 0.5～12重量部を含有し、

b) 硬質成分が二官能性又は多官能性マレインイミドを含有しない場合には、ゴムはカルボキシルー又は酸無水物基を有する。

【特許請求の範囲】

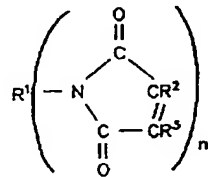
【請求項1】 硬質成分が熱可塑性ポリエステルをベースとし、軟質成分が加硫ゴムである、少なくとも1種の硬質成分及び少なくとも1種の軟質成分から成る複合体を製造するに当り、常用の加硫条件下で硬質成分と接触させ、下記成分：

- I. ゴム 100重量部、
- II. 填料 0～300重量部、
- III. 過酸化加硫剤 1～10重量部、
- IV. 加硫活性剤 0～4重量部、
- V. 可塑剤 0～150重量部

を有するゴム組成物の加硫により加硫ゴムを製造し、この際、

a) 選択的に硬質及び／又は軟質成分は付加的に一般式：

【化1】



【式中、R¹は任意の2価又は多価の基又は直接結合であってよく、R¹及びR²は相互に無関係に、水素、各々C原子最高20個までを有するアルキル、シクロアルキル又はアリールであってよく、nは2より大きい数又は2である】の二官能性又は多官能性マレインイミド、5～12重量部を含有し、

b) 硬質成分が二官能性又は多官能性マレインイミドを含有しない場合には、ゴムはカルボキシル又は酸無水物基を有することを特徴とする、ポリエステル及びエラストマーから成る複合体の製法。

【請求項2】 硬質成分はポリエステル、ポリエステル成形材料、ポリエステルブレンド又はポリエステル母材を有する繊維積層材料である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 熱可塑性ポリエステルのジカルボン酸成分はテレフタル酸をベースとする、前記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項4】 熱可塑性ポリエステルが脂肪族二重結合を含有する、前記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 ジオール成分が、ブタンジオール（1,4）0～99.9モル%及びブテンジオール（1,4）0.1～100モル%から成る、請求項3に記載の方法。

【請求項6】 非官能性ゴムを少なくとも1個のC-C二重結合及び／又はC-C三重結合及び少なくとも1個のカルボキシル基又は無水物基を含有する化合物と一緒に使用することによって、カルボキシル基又は無水物基を含有するゴムを加硫の間にその場で製造する、前記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】 ゴムはEP(D)M-ゴム、E-SBR、L-SBR、BR、NR、IR、IIR、CIIR、BIIR、NBR、CR、スチレン含有ブロック共重合体及び／又はポリアルケニレンである、前記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 ゴムはEP(D)M-ゴム30～100重量部及びその他のゴム70～0重量部から成る、前記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】 二官能性又は多官能性マレインイミドとして、芳香族基R¹を有するビスマレインイミドを使用する、前記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】 二官能性又は多官能性マレインイミドを1～8重量部で使用する、前記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】 ゴム組成物が更に加硫遅延剤、老化防止剤、加工助剤、離型剤及び／又は発泡剤を含有する、前記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】 複合体を1段又は2段工程で製造し、その際、シリンダー中のゴム混合物の材料温度は40～80℃の範囲であり、加硫温度は140～200℃の範囲である、前記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、少なくとも1種類の硬質成分及び少なくとも1種類の軟質成分から成る複合体（Verbund）物体の製法に関するが、その際、硬質成分は熱可塑性ポリエステルをベースとし、軟質成分は加硫ゴムである。本発明は、更にこの方法により得られる物体にも関する。

【0002】

【従来の技術】一つの目的に必要とされる全ての特性を一つの材料が具備することができないことがしばしばある。このような両立不可能な特性の組合せは、例えば、同時に高い強度及びゴム弾性又は高い硬度及び一方では剛性、他方ではすべり抵抗性の組合せである。

【0003】一つの材料で満たすことできない特性を有する建材を提供するために、異なる材料の部材と一緒にする。このような目的物の機能を優れたものにするために、異なる材料から成る部材間の堅固な接着が必要前提条件であることが多い。

【0004】ゴム及び熱可塑性プラスチックを相互に堅固に結合させる技術的課題は、昔からこれまでに種々の方法で行われてきたが、総じて満足できるものではない。

【0005】熱可塑性で硬質の及びゴム弾性の成形材料から成る複合材料は、一般に接着、ねじ接合、鉚接ぎ、機械的クラッチング（Verkrahlen）によってか又は接着剤の使用により接合される。最近、ポリフェニレンエーテル（PPE）をベースとする成形材料と特定の硫黄又は過酸化物で加硫可能なゴムとの間の複合

体の有利な製法が開発された（EP-A0196407及びEP-A0315749参照）。

【0006】その際達成される接着強度値は注目に値する。前記した種類の複合材料が基本的に製造可能となったので、その熱可塑性部材が高い耐熱変形性の他に同時に良好な耐溶剤性、耐候性並びに卓越した滑り摩擦挙動も有するような複合体を製造することもできるかもしれない。

【0007】前記出願から公知の方法は特定の臨界パラメーターに関連していることが公知であるが、基本的にポリフェニレンエーテルを前記要求をより良好に満たすその他の熱可塑性プラスチックに代えることを考慮することができるであろう。しかし、例えば公知のように前記要求を満たすポリエステルを用いて本質的に知られている方法条件下で十分な接着性を得ることはできないことが判明した（比較試験参照）。従って、熱可塑性ポリエステルとゴムとの間の複合体を製造することはできないと考えられた。

【0008】欧州特許（EP-A）第0375867号明細書には、熱可塑性プラスチック分が少なくとも30%まで熱可塑性ポリエステル及びポリシアネートからの反応生成物から成るような複合体の製法が記載されている。これらの反応生成物は十分高い濃度のポリイソシアネートの場合には非常に狭い加工開口部内でしか射出成形又は押し出し成形することができないという欠点を有する。

【0009】ドイツ特許出願第P4331995、5号明細書には、損なわれない加工挙動を有するポリエステルをゴムと接合されて使用することができる方法が記載されている。これは、脂肪族二重結合を含有する熱可塑性ポリエステルをベースとする硬質成分を使用し、軟質成分は硬質成分と接触して常用の加硫条件下で加硫し、特定の官能性シランを含有する、ゴム組成物から出発することを特徴とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】さて意外にも、損なわれない加工挙動を有するポリエステルをゴムと複させて使用することができるその他の方法を見出した。これは、熱可塑性ポリエステルをベースとする硬質成分を使用し、軟質成分を硬質成分と接触して常用の加硫条件下で加硫する、下記成分：

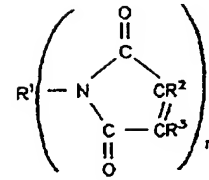
- I. ゴム 100重量部、
- II. 填料 0～300重量部、
- III. 過酸化加硫剤 1～10重量部、
- IV. 加硫活性剤 0～4重量部、
- V. 可塑剤 0～150重量部

を含有するゴム組成物から出発することから成り、この際、

a) 選択的に硬質及び／又は軟質成分が付加的に、一般式：

【0011】

【化2】



【0012】〔式中、R¹は任意の2価又は多価の基又は直接結合であってよく、一方R²及びR³は相互に無関係に、水素、各々C原子最高20個までを有するアルキル、シクロアルキル又はアリールであってよく、nは2より大きい又は2であり、有利には2～4である〕の二官能性又は多官能性マレインイミド。5～12重量部を含有し、

b) 硬質成分が二官能性又は多官能性マレインイミドを含有しない場合には、ゴムはカルボキシル—又は酸無水物基を有することを特徴とする。

【0013】その際、ポリエステルと加硫ゴムとの間の有効な結合機構に関しては、まだ明確な説明は存在しない。

【0014】次に硬質及び軟質成分の詳細な構成成分を詳説する。

【0015】ポリエステルのベースとする硬質成分は、ポリエステル、ポリエステル成形材料、ポリエステルブレンド又はポリエステル母材を有する繊維複合材料であってよい。

【0016】その際、熱可塑性ポリエステルは、公知方法でC原子8～14個を有する芳香族ジカルボン酸又はそのエステルを好適なジオールと反応させるか又はエステル化し、引き続き重縮合させることによって製造される〔“Polymer Chemistry”, Interscience Publ., ニューヨーク、1961年、111～127頁；Kunststoffhandbuch, 第VIII巻, C. Hanser Verlag, ミュンヘン、1973年及びJournal of Polymer Science, A1部、4、1851～1859頁（1966）参照〕。

【0017】好適な芳香族ジカルボン酸は、例えばフタル酸、イソ-及びテレフタル酸又はそのエステルである。芳香族ジカルボン酸は、部分的にC原子12個までを有する脂肪族及び／又は脂環式ジカルボン酸により代えることができる。例えば、飽和ジカルボン酸としては、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸及びデカンジカルボン酸が挙げられ、不飽和ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、アコニット酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸及びテトラヒドロテレフタル酸が挙げられる。ジオール成分としては、例えば下記のものが好適である：

—一般式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ [式中、 $n=2\sim 12$] のジオール、例えばエチレングリコール、プロパンジオール—(1, 3)、ブタンジオール—(1, 4) 及びヘキサジオール—(1, 6)、
—ネオペンチルグリコール、
—1, 4-シクロヘキサジメタノール、
—不飽和ジオール、例えばブテンジオール—(1, 4)。

【0018】これらのジオールの一部を3000までの分子量を有するポリ(オキシアルキレン)ジオール、例えばポリ(オキシエチレン)ジオール又はポリ(オキシテトラメチレン)ジオールによってか又は分枝鎖状アルキレンジオール、例えば2-メチル-1, 4-ブタンジオールによって代えてもよい。

【0019】本発明により使用されるポリエステルは、有利には、5g/lの濃度を有するフェノール/l、2-ジクロルベンゼン(50:50w/w)中の溶液で25℃でDIN53728により測定した粘度数J 80~240cm³/gの範囲を有する。

【0020】有利な態様では、これらのポリエステルのジカルボン酸成分は、テレフタレートをベースとする。

【0021】ポリエステルとしてポリ(エチレンテレフタレート)及びポリ(ブチレンテレフタレート)を使用するのが特に有利である。

【0022】二官能性又は多官能性マレインイミドの作用は、ポリエステルが脂肪族二重結合を有する場合に、更にある程度高めることができる。即ち、その他の特に有利な態様では、テレフタル酸及びジオール成分をベースとするジカルボン酸成分及び0~99.9モル%のブタンジオール—(1, 4)から及び0.1~100モル%のブテンジオール—(1, 4)から成る、ジオール成分を有するポリエステルを使用する。特に有利には、ジオール成分は50~99モル%のブタンジオール—(1, 4)及び1~50モル%のブテンジオール—(1, 4)から成る。

【0023】もちろん、ポリエステルの場合により所望される二重結合含分を、二重結合含有のポリエステル及び例えば二重結合不含のポリエステルの混合物を使用することによって調整することができる。

【0024】本発明でポリエステル成形材料とは、加工特性を改良するためにか又は使用特性を変えるために行われる公知技術に相応するポリエステルの調製物である。ポリエステル成形材料は、例えば、安定化剤、滑剤、填料、例えばカーボンブラック、石墨、金属箔、二酸化チタン及び硫化亜鉛、補強剤、例えばガラス、炭素、アラミド又は金属繊維、可塑剤、色料及び/又は防焰剤を含有する。成形材料中の補強剤の含分は、各々総成形材料に対して50重量%までであり、防焰剤の含分は20重量%までであり、残りの添加物の含分は10%までである。

【0025】本発明におけるポリエステルブレンドとは、ポリエステル及びその他の重合体並びにポリエステル成形材料で常用の添加物から構成されている成形材料である。重合体成分は相互に可溶性であってもよいし、一つの重合体分が他の重合体分中に分散して分配されていてもよいし、又は両方が相互に透過性の網を形成してもよい。

【0026】本発明の範囲では、原則として、全ての公知ポリエステルブレンドを使用することができる。例えば次のものが挙げられる：PBT/PC—又はPET/PC—ブレンド、耐衝撃成分としてMSA—又はグリシジルメタクリレート変性ゴムを含有する耐衝撃性変性ポリエステル、ポリエステル/ポリアミドブレンド、ポリエステル及びポリオレフィンから成るブレンド並びにポリエステル及びPMMA、PMMA、ABS、エポキシ樹脂又はブロックコポリエーテルエステル—エラストマーから成るブレンド。このような系は、例えば下記出版物中に記載されている：Polymer Blends, Ed.: E. Martuscelli, R. Palumbo und M. Kryszewski, Plenum Press, ニューヨーク, 1980; Polymer Alloys III, Ed.: D. Klemperner und K. C. Frisch, Plenum Press, ニューヨーク, 1983; WO-A-87/00850; EP-A-0037547; EP-A-0276327 並びに H. Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, 第25版, C. Hanser Verlag, ミュンヘン, ウィーン, 1992。

【0027】その際、ポリエステルブレンド中のポリエステル分は、全重合体成分の合計に対して、少なくとも30重量%である。

【0028】ポリエステル母材を有する繊維複合材料とは、一方では切断してない補強繊維又はそれから成る織物及び他方ではポリエステル、ポリエステル成形材料又はポリエステルブレンドから成る母材と理解される。

【0029】ポリエステル、ポリエステル成形材料又はポリエステルブレンドから成る母材を有する繊維複合材料は、種々の方法で製造することができる；例えばポリエステルで含浸された補強繊維又は補強織物—いわゆるプレプレグ(Prepregs)—を一圧力又は温度によって固化して積層板にすることができる。ポリエステル繊維及び補強繊維から成る混成糸又は前記熱可塑性プラスチックから成るフィルム及び補強繊維から成る織物を圧力及び温度下で加工して複合材料にすることもできる。好適な補強繊維は、例えば、ガラス繊維、炭素繊維及びアラミド繊維である。

【0030】本発明による方法で使用されるゴム組成物は、前記の状態下で、例えば公知方法で不飽和酸又は酸誘導体、例えばマレイン酸又は無水マレイン酸でカルボ

キシル化することによって製造されるカルボキシルー又は無水物基を含有するゴムを含有する（例えばUS-PS4010223参照）。このゴムは不飽和酸、例えばアクリル酸と共重合させることによって製造することもできる。原則として、公知方法で製造できるカルボキシルー又は無水物基を含有する全てのゴムが好適である。

【0031】使用されたゴムの種類及び添加された二官能性又は多官能性マレインイミドの種類及び量により異なるので、カルボキシル含量又は酸価に関する一般的下限は記載できない。従って下限としては、本発明による作用にまだ合わない値と見なされる。この値は僅かなルーチン試験で知ることができる；その際、本発明による例30～32を指針として使用することができる。

【0032】軟質成分として使用されるゴムは、例えばEP(D)M-ゴム、SB-ゴム(E-SBRまたはL-SBRとして)、BR、NR、IR、IIR、CIIR、BIIR、NBR、CR、スチレン含有ブロック共重合体及び／またはポリアルケニレンである。

【0033】EP(D)M-ゴムは、公知方法でエチレン及びプロピレン及び場合によりジエンから成る混合物をチーグラ-ナッター触媒(Ziegler-Natta-Katalysator)の存在で重合させることによって製造されるゴムである。

【0034】EPDM-ゴムは、25重量%より多いエチレン、25重量%より多いプロピレン及び10重量%までの、特に1～3重量%までの有利には非共役ジエン、例えばビシクロ(2,2,1)-ヘプタジエン、ヘキサジエン-1,4、ジシクロペンタジエン及び特に5-エチリデンノルボルネンから成る混合物の重合により製造される。

【0035】SB-ゴムには、最高約40重量%までのスチレン分を有するE-並びにL-SBRが該当する。

【0036】E-SBRは、公知方法でエマルジョン中の重合により製造され、他方L-SBRは、溶液中の重合により製造される。

【0037】ブタジエンゴム(BR)は、通例、例えばLi-又はCo-触媒を用いる重合により製造される。その際、結合方法は、適性に認められる様な影響は与えない。

【0038】天然ゴム(NR)は、一般にシス-1,4-配置で使用される。しかし、本発明の範囲では、トランス-1,4-配置も好適である。

【0039】イソブレンゴム(IR)は、例えばTi-又はLi-触媒を用いて製造したか否かに無関係に使用することができる。シス-1,4/トランス-1,4-又は1,2-及び3,4-含量は、接着特性に認められる様な影響は全く与えない。

【0040】イソブテン-イソブレン-ゴム(IIR)は、そのまま又はハロゲン化された形(CIIR又はBIIR)で使用することができる。

【0041】ニトリルゴム(NBR)は、質量比約51:48～82:18のブタジエン及びアクリルニトリルの共重合により得られる。その製造は実質的に専ら水性エマルジョン中で行われる。その際に得られるエマルジョンを、本発明の範囲で使用するために固体ゴムに加工する。

【0042】クロロブレンゴム(CR)は、一般にラジカル乳化重合により製造される。その際、種々の構造の単量体が重合体に組み入れられる。シス-1,4/トランス-1,4-又は1,2-及び3,4-含量又は頭/頭(Kopf/Kopf)-及び頭/尾(Kopf/Schwanz)-結合分は、接着特性への認められる様な影響を全く与えない。

【0043】スチレン含有ブロック共重合体としては、スチレン/ブタジエン又はスチレン/イソブレンをベースとする公知種類のもの全てを使用することができる。この例は、SB、SBS及びSIS並びに相応する多数のブロックを含有する種類である。その際、共重合体は直鎖状であってもよいし、分枝鎖状であってもよい。更に、軟質相は水素添加されていてもよい；相応するブロック共重合体は、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン-ブロック共重合体(SEBS)とも称される。

【0044】ポリアルケニレンは、シクロアルケンの開環又は環延長性重合により製造される[K. J. Ivin, T. Saegusa, "Ringopening Polymerisation", 第1巻, Elsevier Appl. Sci. Publishers, ロンドン, 特に121～183頁(1984年)参照]。その中、ポリオクテニレンが有利である(A. Draexler, Kautschuk+Gummi, Kunststoff 1981, 185～190頁参照)。種々のシス-及びトランス-二重結合並びに種々の分子量を有するポリオクテニレンが文献公知の方法により得られる。

【0045】本発明の範囲で、EP(D)M-ゴム30～100重量部及びその他のゴム70～0重量部から成るゴムを使用するのが有利である。

【0046】好適なカルボキシル化EPM-ゴムは、例えばエクソン ケミカル社(Fa. Exxon Chemical GmbH, ケルン)からEXXELOR VA1801、VA1803又はVA1806の名称で製造される。

【0047】好適なカルボキシル化EPDMは例えば、ヒュル社(Firma Huels AG, Marl)の無水マレイン酸変性BUNA HUELS APである(試験生成物X4496)。

【0048】カルボキシル基を有する好適なNBR-ゴムは、例えばグッドイヤー タイヤ&ラバー社(Goodyear Tire&Rubber Company, Akron, Ohio, USA)からCHEMIG

UM (R) NX775の名称で、ゼオン ヨーロッパ社 (Zeon Europe GmbH、ドゥツセルドルフ、ドイツ) からNIPOL 1472及びNIPOL 1072の名称で市販されている。

【0049】更に、例えばゴムを無水マレイン酸と比較的高い温度で場合によりラジカル重合開始剤の存在で混和することによる官能性化ゴムの製造は、公知技術である。

【0050】しかし本発明により使用可能な官能性化ゴムは、それ自体無条件に使用すべきではない。これらは加硫の間にその場で製造することもできる。この目的のために、市場で常用の非官能性化ゴムを少なくとも1個のC-C二重結合及び／又はC-C三重結合及び少なくとも1個のカルボキシル又は無水物基を含有する化合物と一緒に使用する。その際、例えば無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、無水テトラヒドロフタル酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ソルビン酸、オレイン酸、リノール酸、プロピオール酸、フェニルプロピオール酸、無水マレイン酸と例えばリノール酸との付加生成物、無水マレイン酸と低分子量のポリブタジエンの付加物又は低分子量のポリオクテナマーとの相応する付加物を使用することができる。その際、任意のゴムを使用することができる。

【0051】その他の態様は、官能性化ゴム及び非官能性化ゴムから成る混合物を使用することである。

【0052】填料としては、通例ゴム中で使用される全ての物質、例えばカーボンブラック、珪酸、珪酸塩、炭酸カルシウム、酸化亜鉛及び滑石が好適である。高活性填料を使用する場合には、複合体接着を達成するために、高めた量の二官能性又は多官能性不飽和化合物が必要である。

【0053】好適な可塑剤は、ゴム100重量部に対して有利には50重量部までの量の、特にナフテン性及び／又は脂肪族油又は特別なゴム工業で常用の可塑剤、例えばポリアルコール脂肪酸エステル又はチオエーテルである。

【0054】好適な過酸化加硫剤は、ゴムの架橋用に当業者に公知の過酸化物、例えば2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-ヘキサン、過酸化ジクミル、4, 4'-ジ-t-ブチルペルオキシ-n-ブチルペレート、1, 1'-ジ-t-ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン及びビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンである。過酸化加硫剤の使用に関する詳細は、アクソゾーヘミー (Akzo-Chemie) の会社小冊“ラベリー ケミカルクロスリンクングーペルオキシド (Rubbery Chemical-Crosslinking Peroxides)” (出版日時: 1985年4月) に記載されている。

【0055】加硫活性剤としては、例えばトリアリルシ

アヌレート (TAC) 及びアクリレート、例えばエチレングリコールジメタクリレート (EDMA)、ブタンジオールジメタクリレート (BDMA) 及びトリメチロールプロパントリメタクリレート (TRIM) が好適である。TAC、BDMA及び／又はEDMAが有利である。

【0056】ゴム組成物は更に、その他の添加物、例えば加硫遅延剤、老化防止剤、加工助剤、離型剤及び／又は駆出剤を含有することができる。一般にこれらのその他の添加物はゴム100重量部に対して、最高50重量部である。この種の化合物の製造は例えば、F. W. バロウ (Barrow) 著“ラバー コンパウンディング (Rubber Compounding)” (1988年出版、Maclei Dekker Inc.、ニューヨーク及びハーゼル) 又はW. クリーマン (Kleemann) 著“ミシュンゲン ヒュア デイ エラストフエアルバイトウング (Mischungen fuer die Elastverarbeitung)” (1982年出版、VEB Deutscher Verlag fuer die Elastverarbeitung) に詳説されている。

【0057】二官能性又は多官能性マレインイミド又はマレイミドは、例えば1, 3-フェニレン-ビスマレイミド、1, 4-フェニレン-ビスマレイミド、3-メチル-1, 4-フェニレン-ビスマレイミド、5-メチル-1, 3-フェニレン-ビスマレイミド、4, 4'-(N, N'-ビスマレイミド)-ジフェニルメタン、2, 4-ビスマレイミドトルエン、3, 3'-(N, N'-ビスマレイミド)-ジフェニルメタン、3, 3'-(N, N'-ビスマレイミド)-ジフェニルスルホン、4, 4'-(N, N'-ビスマレイミド)-ジフェニルスルホン、1, 2-エチレン-ビスマレイミド、1, 3-プロピレン-ビスマレイミド、1, 4-ブチレン-ビスマレイミド、1, 10-デセン-ビスマレイミド、1, 12-ドデセン-ビスマレイミド等であってよい。

【0058】芳香族基R¹を有するビスマレイミドが有利であり、特に1, 3-フェニレン-ビスマレイミド、2, 4-ビスマレイミドトルエン又は4, 4'-(N, N'-ビスマレイミド)-ジフェニルメタンが有利である。

【0059】これらの化合物を、各々ゴム又はポリエステル100重量部に対して、0.5~12重量部、有利には1~8重量部、特に有利には1.25~6重量部を使用することができる。

【0060】二官能性又は多官能性マレインイミドは、常用の熔融混合により、例えば二軸又はバスコー混練機 (Buss-Co-Knetters) を用いて、熱可塑性プラスチック成分中に加工導入することができる。しかし公知方法でゴム組成物中に混入することもで

きる。その他の可能な態様では、熱可塑性プラスチック成分並びにゴム組成物中にも導入加工する。

【0061】ポリエステルをベースとする硬質成分及びエラストマー成分から成る複合体は、硬質成分と接触してゴム-コンパウンドの加硫により製造する。

【0062】一方ではポリエステル、ポリエステル成形材料又はポリエステルブレンド及び他方ではゴム-コンパウンドから成る物体は、その際1段又は2段工程で製造することができる。繊維複合材料及びゴム-コンパウンドから成る物体は、2段工程で製造される。

【0063】2段工程では、先ず強直成形材料を例えば噴射成形、押出し成形又はプレプレグスの固化により製造し、第2工程で場合により前成形したゴム-コンパウンドを吹き付け (beaufschlagten)、ゴムの加硫条件にする。硬質成形品に対するゴムの吹き付けは、圧縮、射出成形又は押出し成形により実施することができる。

【0064】2段工程の射出成形法では、2色射出成形品の2段工程製造と同じように実施する。挿入部としては、前記硬質材料の成形品を使用する。射出成形機のシリンダー及び羽根は、公知方法でゴム加工用に設置され、工具は加硫温度に加熱可能である。他の離型助剤を使用する場合には、これらが複合接着性を損なう恐れがあるので、これらが材料の限界層中に達しないように注意する必要がある。

【0065】2段階押出し成形法による吹き付け及び加硫の際に、例えば第1工程で製造された熱可塑性プラスチックから成る成形品、例えば管をゴム材料で被覆し、場合により圧力下で加硫させる。相応してプレート、フリス、織物及びロープを用いて行う。

【0066】1段工程の射出成形法では、1段工程の2色射出成形法と同様に実施する。この場合に、1つの射出成形機を熱可塑性プラスチック加工用に、他にゴム加工用に具備している。工具を、ポリエステル、ポリエステル成形材料又はポリエステルブレンドの凝固温度より下にある所定の加硫温度まで加熱する。

【0067】最適加硫条件は、選択されたゴム混合物、特にその加硫系、及び成形品形状に左右される。その際、添加された二官能性又は多官能性マレイニミドは反応条件に本質的な影響を与えないので、公知実験値を目安にすることができる。

【0068】シリンダー中のゴム混合物の好適な物質温度は、一般に40～80℃、有利には60～70℃の範囲である。

【0069】好適な加硫温度は、挿入部の軟化温度により調整する。この温度は一般に140～200℃の範囲である。挿入部の軟化範囲が許容される場合には、これより上の範囲、例えば170～190℃の温度を選ぶ。加硫時間は、加硫混合物の他に、加硫温度及び含分の形により調整する。一般に30秒～30分の間であ

る；これより低い温度及び厚いゴム部材にはこれより長い時間が必要である。

【0070】本発明による方法並びにそれにより製造された複合体は下記の利点を有する：

—複合体は有利には僅かな数分で製造される。

【0071】—複合体系で使用されるポリエステルは、高い耐熱変形性、良好な溶剤安定性、卓越した滑り挙動並びに僅かな吸水性を有し、屋外範囲で問題なく使用することができる。

10 【0072】—複合体は非常に強いので、ゴムの凝集粘着破壊に関する試験で相界面での分離を生じない。

【0073】複合体から例えば下記の物を製造することができる：ゴムで被覆されたローラ、瓶、管—及びルーブ連結、充填装置、衝撃—及び照射吸収建材、羽根部材、振動防止機、強化ゴム成形品、輸送ベルト、ベルト、ビデオ—及びオーディオ—バンド—装置用の圧力ローラ、充填物、特に電波バックリング、転輪、カップリング—及びブレーキ盤、膜、バックリング付きフラスコ、強化幌、ポンプ容器及びポンプ弁、ポリエステル強化ゴムホース。

20 【0074】次に本発明を実施例につき詳説する。

【0075】

【実施例】ゴム混合物を製造するために、次の材料を使用した：EXXELOR VA 1803、ケルン在エクソンケミカル社 (Fa. Exxon Chemical) のMSA—(1%) 変性EPM—ゴム。EXXELOR VA 1806、ケルン在エクソンケミカル社のMSA—(2%) 変性EPM—ゴム。生成物の特性は、エクソンケミカル社の工業情報を参照。

30 【0076】BUNA HUELS AP 341, ML (1+4) 100℃=70のムーニー粘度を有するランダムEPDM—ゴム (Huels AG, D-45764 Marl)。

【0077】POLYVEST C 70、低分子量の無水物基を有する重合体 (MSA—変性オリゴマーのポリブタジエン)、これはEPDM—混合物用の高分子白亜活性剤として提供される。詳細な情報は、ヒュルス社の製品情報“POLYVEST C 70”を参照。

40 【0078】Durex O:CTTAB—値20m²/gを有するデグッサ社 (Fa. Degussa) のカーボンブラック。

【0079】Omyalite: 比表面積約7.5m²/gを有する、ケルン在オムヤ社 (Fa. Omya) の炭酸カルシウム。

【0080】Sillitine Z86: 比表面積約14m²/gを有する、ノイブルク/ドナウ在ホフマンミネラル社 (Fa. Hoffmann Mineral) の珪酸アルミニウム。

50 【0081】ZnO RS: ケルン在カール アーンズベルガー社 (Carl Arnsberger) の酸化

亜鉛。

【0082】Vulkanox HS:レイノウ在、ライン-ヒェミー社(Rhein-Chemie)の重合化2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン。

【0083】BDMA:レーマン&ボス社(Fa. Lehmann & Voss)の珪酸Ca上75%のブタンジオールジメタクリレート。

【0084】Perkadox 14/40:デュレン在アクゾ ケミカルズ社(Fa. Akzo Chemicals)の白墨及びSiO₂上40%のビス-*t*-ブチルペルオキシイソプロピルベンゼン。

【0085】Sunpar 2280:ベルギー在サンオイル社(Fa. Sun Oil)のパラフィン性(73%)*n*-ナフテン性(23%)*n*-芳香族(4%)油Ondina Oel G17:ケルン在ドイツ シェル ヒェミー社(Fa. Deutsche Shell Chemie GmbH)のDAB9による純粋なパラフィン性医薬用白油

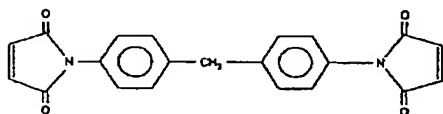
Circosol 4240:ベルギー在サン オイル 社のパラフィン-*n*-ナフテン性油

HVA 2:ジュボン社(Fa. DuPont, Wilmington, Delaware, USA)の*m*-フェニレン-ビスマレインイミド

MDAB:式:

【0086】

【化3】

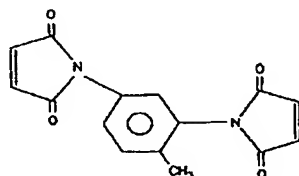


【0087】を有するケルン在ドイツ シェル ヒェミー社のビスマレインイミド

TDAB:式:

【0088】

【化4】



【0089】を有するケルン在ドイツ シェル ヒェミー社のビスマレインイミド。

【0090】ポリエステル材料としては、下記の成形材料を使用した: Typ Aは、溶液粘度J108 cm³/gを有する普通のポリブチレンテレフタレート、D-45764 マール(Mal)のヒュル社のVESTODUR1000に相応する。

【0091】Typ Bは、溶液粘度J105 cm³/gを有する、1,4-ブテン-2-ジオール1モル%の共重縮合分を有するポリブチレンテレフタレートに相応する。

【0092】Typ Cは、溶液粘度J106 cm³/gを有する、1,4-ブテン-2-ジオール5モル%の共重縮合分を有するポリブチレンテレフタレートに相応する。

【0093】Typ Dは、溶液粘度J105 cm³/gを有する、1,4-ブテン-2-ジオール10モル%の共重縮合分を有するポリブチレンテレフタレートに相応する。

【0094】Typ Eは、溶液粘度J106 cm³/gを有する、1,4-ブテン-2-ジオール20モル%の共重縮合分を有するポリブチレンテレフタレートに相応する。

【0095】Typ Fは、溶液粘度J108 cm³/gを有する、切断ガラス繊維30%の重量分を有するポリブチレンテレフタレート、マールのヒュル社のVESTODUR GF30に相応する。

【0096】Typ A1は、250℃でベルシュトルフ社(Fa. Berstorff)の二軸混練機ZE25で製造した、Typ A100重量部及びHVA21重量部から成る混合物に相応する。

【0097】Typ A2は、Typ A100重量部及びHVA23重量部から成る混合物に相応する。

【0098】Typ A3は、Typ A100重量部及びHVA25重量部から成る混合物に相応する。

【0099】Typ C1は、Typ C100重量部及びHVA23重量部から成る混合物に相応する。

【0100】Typ D1は、Typ D100重量部及びHVA23重量部から成る混合物に相応する。

【0101】Typ E1は、Typ E100重量部及びHVA23重量部から成る混合物に相応する。

【0102】Typ F1は、Typ F100重量部及びHVA23重量部から成る混合物に相応する。

【0103】ゴム混合物の製造

個々のゴム混合物I~XXXXVIIの製造は、バッチ-ラボーア-メスキネーター(Batch-Labor-Messknetter)(Fa. Haake)中で実施した。出発温度60℃及び回転数64rpmで先ずゴム28.57gを可塑化した。約5分以内に第1表に記載の油、第1表に記載の填料、ZnORS1.43g及びVulkanox HS0.57gを混入し、更に3分間均質化した。この時間の間、温度は約110℃に上昇した。この前混合物を引き続き室温で≥24時間貯蔵した。引き続き、同じ条件(出発温度60℃、64rpm)で、Perkadox41/40 1.71g、BDMA0.43g並びに場合によりビスマレインイミドを約4分間以内に均一に混入した。その際、混合物の温

度は130℃より上には上昇しなかった。

＊【表1】

【0104】

＊

ゴム混合物の組成

第1表

混合物	ゴムの種類				填 料			油			ビスマレインイミド
	BUNA	Exxe-	Exxe-	Poly-	Silli-	Omya-	Durex O	Ondina	Circo-	Sunpar	
	HÜLS AP 341 [g]	lor VA 1806 [g]	lor VA 1803 [g]	vest C 70 [g]	tin Z86 [g]	lite [g]	[g]	G17 [g]	sol 4240 [g]	2280 [g]	
I	28,58	-	-	-	22,86	-	-	-	-	5,6	-
II	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,6	-
III	28,58	-	-	-	22,86	-	-	-	-	5,6	HVA 2/1,4
IV	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,6	HVA 2/0,28
V	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,6	HVA 2/0,42
VI	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,6	HVA 2/0,56
VII	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,6	HVA 2/0,7
VIII	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,6	HVA 2/1,4
IX	-	-	28,58	-	-	22,86	-	-	-	5,6	HVA 2/0,42
X	-	-	28,58	-	-	22,86	-	-	-	5,6	HVA 2/0,56
XI	-	-	28,58	-	-	22,86	-	-	-	5,6	HVA 2/0,7
XII	-	-	28,58	-	-	22,86	-	-	-	5,6	HVA 2/1,4
XIII	-	-	28,58	-	-	-	22,86	-	-	5,6	HVA 2/0,7
XIV	-	-	28,58	-	-	-	22,86	-	-	5,6	HVA 2/1,4

【0105】

※ ※【表2】

第1表 (続き)

混合物	ゴムの種類				填 料			油			ビスマレインイミド
	BUNA	Exxe-	Exxe-	Poly-	Silli-	Omya-	Durex O	Ondina	Circo-	Sunpar	
	HÜLS AP 341 [g]	lor VA 1806 [g]	lor VA 1803 [g]	vest C 70 [g]	tin Z86 [g]	lite [g]	[g]	G17 [g]	sol 4240 [g]	2280 [g]	
XV	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	11,2	HVA 2/0,7
XVI	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	16,8	HVA 2/0,7
XVII	-	-	28,58	-	28,58	-	-	-	-	5,6	HVA 2/0,7
XVIII	-	-	28,58	-	28,58	-	-	-	-	11,2	HVA 2/0,7
XIX	14,29	14,29	-	-	22,86	-	-	-	-	5,6	HVA 2/0,7
XX	14,29	14,29	-	-	22,86	-	-	-	-	5,6	HVA 2/0,7
XXI	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	5,6	-	HVA 2/0,7
XXII	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	5,6	-	HVA 2/1,4
XXIII	-	-	28,58	-	22,86	-	-	5,6	-	-	HVA 2/0,7
XXIV	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,71	TDAB/0,29
XXV	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,71	TDAB/0,72
XXVI	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,71	TDAB/1,43
XXVII	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,71	MDAB/0,37
XXVIII	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,71	MDAB/0,92

【0106】

【表3】

第1表 (続き)

混合物	ゴムの種類				填 料			油			ビスマレインイミド
	BUNA	Exxe-	Exxe-	Poly-	Silli-	Omya-	Durex 0	Ondina	Circo-	Sunpar	
	HÜLS AP	lor	lor	vest	tin	lite		G17	sol	2280	
	341	VA 1806	VA 1803	C 70	Z86				4240		
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	Typ/[g]
XXIX	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,71	MDAB/1,85
XXX	21,42	-	7,14	-	22,86	-	-	-	-	5,71	HVA 2/0,72
XXXI	14,28	-	14,28	-	22,86	-	-	-	-	5,71	HVA 2/0,72
XXXII	7,14	-	21,42	-	22,86	-	-	-	-	5,71	HVA 2/0,72
XXXIII	-	28,58	-	-	22,86	-	-	-	-	5,6	-
XXXIV	-	-	28,58	-	22,86	-	-	5,6	-	-	-
XXXV	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,6	-
XXXVI	27,15	-	-	1,43	22,86	-	-	-	-	5,6	-
XXXVII	25,72	-	-	2,86	22,86	-	-	-	-	5,6	-
XXXVIII	22,86	-	-	5,72	22,86	-	-	-	-	5,6	-
XXXIX	-	-	28,58	-	-	22,86	-	-	-	5,6	-
XXXX	-	-	28,58	-	-	-	22,86	-	-	5,6	-
XXXXI	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	5,6	-	-
XXXXII	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	8,4	-

【0107】

* * 【表4】

第1表 (続き)

混合物	ゴムの種類				填 料			油			ビスマレインイミド
	BUNA	Exxe-	Exxe-	Poly-	Silli-	Omya-	Durex 0	Ondina	Circo-	Sunpar	
	HÜLS AP	lor	lor	vest	tin	lite		G17	sol	2280	
	341	VA 1806	VA 1803	C 70	Z86				4240		
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	Typ/[g]
XXXXIII	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	11,2	-
XXXXIV	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	11,2	-
XXXXV	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,6	-
XXXXVI	-	-	28,58	-	22,86	-	-	-	-	5,6	-

【0108】複合体の製造

試験するポリエステルから、試験体(100×100×4mm)を射出成形法でシリンダー温度250℃で製造した。引き続きプレートをV2A-鋼から成る型(100×100×8mm)に入れ、一方の面を20mm幅の片PTFE-シートで被覆した。全表面を試験すべきゴム混合物で被覆した。こうして製造したプレートを油圧プレス(Schwabenthan-Polystat 200T)で20分間180℃及び200バールで圧縮した。

【0109】複合接着の試験

ポリエステル材料と加硫化ゴムとの間の複合接着の試験は、DIN53531に基づき剥離試験を用いて実施し

た。その際、テフロンシートによってポリエステル材料の加硫で別に含有されたゴム分を、剥離試験でゴム条片を熱可塑性プラスチック面に垂直に剥離する様に、挟んだ。結果を第2表に記載するが、その際、評価は下記のように行った：

- 40 H 接着(ゴム中の破断、即ち凝集破損；高い分離力)
 - 非接着(ゴムとポリエステル間の界面の破断、即ち接着層破損；僅か〜非常に僅かな分離力)
 t 部分的接着(凝集及び接着層破損の間の限界範囲；中度の分離力)

【0110】

【表5】

複合接着力の試験

第2表

例	ゴム混合物	成形材料													
		A	B	C	D	E	F	A1	A2	A3	C1	D1	E1	F1	
1	I	-	-	-	-	-	-	-	t	H	H	H	*)	*)	
2	II	-	-	-	-	-	-	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
3	III	-	-	-	-	-	-	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
4	IV	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
5	V	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
6	VI	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
7	VII	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
8	VIII	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
9	VIX	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
10	X	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
11	XI	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
12	XII	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
13	XIII	H	H	H	H	H	t	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
14	XIV	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
15	XV	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
16	XVI	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	

【0111】

* * 【表6】

第2表 (続き)

例	ゴム混合物	成形材料													
		A	B	C	D	E	F	A1	A2	A3	C1	D1	E1	F1	
17	XVII	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
18	XVIII	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
19	XIX	t	H	H	H	H	t	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
20	XX	t	H	H	H	H	t	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
21	XXI	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
22	XXII	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
23	XXIII	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
24	XXIV	t	t	t	t	H	t	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
25	XXV	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
26	XXVI	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
27	XXVII	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
28	XXVIII	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
29	XXIX	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
30	XXX	-	-	-	t	t	-	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
31	XXXI	t	t	t	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	
32	XXXII	H	H	H	H	H	H	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	

【0112】

【表7】

第2表 (続き)

例	ゴム混合物	成形材料												
		A	B	C	D	E	F	A1	A2	A3	C1	D1	E1	F1
33	XXXIII	-	-	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H
34	XXXIV	-	-	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H
35	XXXV	-	-	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H
36	XXXVI	-	-	-	-	-	-	t	H	H	H	H	H	H
37	XXXVII	-	-	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H
38	XXXVIII	-	-	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H
39	XXXIX	-	-	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H
40	XXXX	-	-	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H
41	XXXXI	-	-	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H
42	XXXXII	-	-	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H
43	XXXXIII	-	-	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H
44	XXXXIV	-	-	-	-	-	-	t	H	H	H	H	H	H
45	XXXXV	-	-	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H
46	XXXXVI	-	-	-	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H

*) 測定せず

【0113】例1から、ビスマレインイミドなしの非官能性化ゴムを使用する場合には、強力な積層体は得られないことが判明する。この系から出発し、ゴム混合物に著量のビスマレインイミドを添加する場合には、例3が示す様に、同じく強力な積層体は得られない。他方、例2のように官能性化ゴムを使用するが、ビスマレインイミドの添加を省略する場合には、同じく積層接着は達成*

【0114】例4～32ではビスマレインイミドをゴム組成物中に混入するが、例33～46では熱可塑性プラスチックを添加する。両方の態様で同程度良好な結果が得られることが明かである。例1が示す様に、この場合に非官能性化ゴムを使用して良好な結果を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B29K 667:00

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載
【部門区分】第 3 部門第 3 区分
【発行日】平成 1 3 年 1 1 月 9 日 (2 0 0 1 . 1 1 . 9)

【公開番号】特開平 7 - 3 0 4 8 8 0
【公開日】平成 7 年 1 1 月 2 1 日 (1 9 9 5 . 1 1 . 2 1)
【年通号数】公開特許公報 7 - 3 0 4 9
【出願番号】特願平 7 - 1 0 2 5 1 4
【国際特許分類第 7 版】

C08J 5/12 CEQ
CFD
B29C 43/18
// B32B 25/04
B29K 21:00
667:00

【 F I 】
C08J 5/12 CEQ
CFD
B29C 43/18
B32B 25/04

【手続補正書】

【提出日】平成 1 3 年 4 月 4 日 (2 0 0 1 . 4 . 4)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 2】 硬質成分はポリエステル、ポリエステル成形材料、ポリエステルブレンド又はポリエステル母材を有する繊維複合材料である、請求項 1 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 0

【補正方法】変更

【補正内容】

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】さて意外にも、損なわれない加工挙動を有するポリエステルをゴムと複合させて使用することができるもう一つの方法を見出した。これは、熱可塑性ポリエステルをベースとする硬質成分を使用し、軟質成分を硬質成分と接触して常用の加硫条件下で加硫される、下記成分：

- I. ゴム 1 0 0 重量部、
- II. 填料 0 ~ 3 0 0 重量部、
- III. 過酸化加硫剤 1 ~ 1 0 重量部、
- IV. 加硫活性剤 0 ~ 4 重量部、
- V. 可塑剤 0 ~ 1 5 0 重量部

を含有するゴム組成物から出発することから成り、この際、

a) 選択的に硬質及び／又は軟質成分が付加的に、一般式：